

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 11-092149

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.CI. C01G 53/00  
 H01M 4/02  
 H01M 4/58  
 H01M 10/40

(21)Application number : 10-171998

(71)Applicant : FMC CORP

(22)Date of filing : 15.05.1998

(72)Inventor : YUAN GAO  
MARINA YAKOBUREBUA

## (30)Priority

Priority number : 97 46570 Priority date : 15.05.1997 Priority country : US

97 46571 15.05.1997

97 954372 20.10.1997

US

US

**(54) INTERLAMINAR COMPOUND AND ITS PRODUCTION**

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an interlaminar compd. excellent in heat stability and cycle resistance by forming a multiple oxide contg. Li, Ni, Co, Ti and/or Zr and one or more selected from among Mg, Ca, Sr and Ba.

**SOLUTION:** The interlaminar compd. is represented by the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (where M is Ti and/or Zr, M' is one or more selected from among Mg, Ca, Sr and Ba,  $x=y+a+b$ ,  $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ,  $0 < a < 0.15$  and  $0 < b < 0.15$ ) and has a hexagonal laminar structure. The compd. is obtd. as follows; source compds. in the form of oxides, carbonates, nitrates, etc., are mixed so as to attain a prescribed molar ratio of Li:Ni:Co:M:M', the mixture is fired at 500–600° C for 4–24 hr and at 700–900° C for 4–24 hr in an atmosphere of a gaseous mixture under  $\geq 20$  kPa partial pressure of oxygen and the fired mixture is cooled to 500° C at  $\leq 5$ ° C/min rate and then allowed to cool.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 14.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3045998

[Date of registration] 17.03.2000

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92149

(43) 公開日 平成11年(1999)4月6日

(51) Int.Cl.\*

C 01 G 53/00  
H 01 M 4/02  
4/58  
10/40

識別記号

F I

C 01 G 53/00  
H 01 M 4/02  
4/58  
10/40A  
C  
Z

審査請求 有 請求項の数11 O L 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願平10-171998
(22) 出願日	平成10年(1998) 5月15日
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 4 6, 5 7 0
(32) 優先日	1997年5月15日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)
(31) 優先権主張番号	6 0 / 0 4 6, 5 7 1
(32) 優先日	1997年5月15日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)
(31) 優先権主張番号	0 8 / 9 5 4, 3 7 2
(32) 優先日	1997年10月20日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)

(71) 出願人	598076270 エフエムシー・コーポレイション アメリカ合衆国、19103 ペンシルヴァニア ア、フィラデルフィア、マーケット・スト リート 1735
(72) 発明者	ユアン・ガオ アメリカ合衆国、07712 ニュー・ジャー ジー、オーシャン、オルドリン・ロード 2139、アパートメント 3 ピー
(72) 発明者	マリーナ・ヤコヴレヴァ アメリカ合衆国、28054 ノース・キャロ ライナ、ガストニア、ハドソン・ブルーヴ アード 1993
(74) 代理人	弁理士 奥山 尚男 (外3名)

(54) 【発明の名称】 層間化合物およびその作製方法

## (57) 【要約】

【課題】 リチウム電池及びリチウムイオン電池の正極に使用する多種ドーパントをドープしたリチウム金属酸化物、およびその作製方法を提供する。

【解決手段】 式  $L_i N i_{1-x} C o_y M_a M' b O_2$  を有する層間化合物であり、MはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、 $x = y + a + b$  であり、xは0より大きく約0.5以下であり、yは0より大きく約0.5以下であり、aは0より大きく約0.15以下であり、bは0より大きく約0.15以下である層間化合物、並びにその作製方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式  $Li[Ni_{1-x}Co_yM_aM'_b]O_2$  を有する層間化合物であり、MはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、 $x = y + a + b$  であり、 $x$ は0より大きく約0.5以下であり、 $y$ は0より大きく約0.5以下であり、 $a$ は0より大きく約0.15以下であり、 $b$ は0より大きく約0.15以下であることを特徴とする層間化合物。

【請求項2】 MがTiであることを特徴とする請求項1に記載の層間化合物。

【請求項3】 M'がMgであることを特徴とする請求項1又は2に記載の層間化合物。

【請求項4】 aがbに等しいことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の層間化合物。

【請求項5】  $0.1 \leq y \leq 0.3$  であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の層間化合物。

【請求項6】 bがaより小さくないことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の層間化合物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の層間化合物からなることを特徴とするリチウム電池又はリチウムイオン電池の正電極。

【請求項8】 式  $Li[Ni_{1-x}Co_yM_aM'_b]O_2$  を有する層間化合物を作製する方法であつて、

リチウム、ニッケル、コバルト、M、及びM'（ここでMはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる）を含有する化学量論的量のソース化合物を混合して、式  $Li[Ni_{1-x}Co_yM_aM'_b]O_2$ （ここで  $x = y + a + b$  であり、 $x$ は0より大きく約0.5以下であり、 $y$ は0より大きく約0.5以下であり、 $a$ は0より大きく約0.15以下であり、 $b$ は0より大きく約0.15以下である）に対して所望のモル比となる混合物とし、

該混合物を酸素の存在下で500℃～1000℃の間の温度で、单一層の層間化合物を生成するに充分な時間焼成し、

生成した層間化合物を制御した方法で冷却することを特徴とする層間化合物の作製方法。

【請求項9】 焼成工程が、混合物を500℃～600℃の間の温度で焼成し、次に700℃～900℃の間の温度で焼成することからなることを特徴とする請求項8に記載の作製方法。

【請求項10】 上記焼成工程が、混合物を500℃～600℃の間の温度で、約4時間～約24時間の間焼成し、次に700℃～900℃の間の温度で、約4時間～約24時間の間焼成することからなることを特徴とする請求項9に記載の作製方法。

【請求項11】 上記焼成工程が、混合物を少なくとも

約20kPaの酸素分圧を有する雰囲気で焼成することからなることを特徴とする請求項8～10のいずれかに記載の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は多種ドーパントを含有するリチウム金属酸化物化合物およびその作製方法に関する。さらに特定すれば、本発明はリチウム電池およびリチウムイオン電池に使用するドープした金属酸化物の層間化合物およびその作製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム金属酸化物のような金属酸化物は、種々の用途で有用性を有する。例えば、リチウム金属酸化物はリチウム二次電池のカソード材料として用いられてきた。リチウム電池及びリチウムイオン電池は、電気自動車のような大電力用に使用することができる。この特定の用途においては、リチウム電池およびリチウムイオン電池を直列に接続して、モジュールが形成される。モジュール中の一個以上の電池が故障すると、残りの電池は過充電状態になり電池の破裂に至ることもある。したがって、それぞれの電池を過充電に対して個々にモニターし、防護することが重要である。

【0003】これまで、リチウムイオン二次電池のカソード材料に使用する最も魅力的な材料は、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、及び $LiMn_2O_4$ であった。しかしながら、これらのカソード材料はリチウムイオン二次電池用として魅力的であるにもかかわらず、これらの材料に関連する明確な欠点がある。カソード材料に $LiNiO_2$ 及び $LiCoO_2$ を使用する明確な利点の一つは、これらのリチウム金属酸化物が275mA·hr/gの理論容量を有することである。それにもかかわらず、実際にはこれらの材料の容量は、一杯まで使うことはできない。実際、純粋な $LiNiO_2$ 及び $LiCoO_2$ に対しては約140～150mA·hr/gしか使用することができない。 $LiNiO_2$ 及び $LiCoO_2$ 材料をさらに充電（過充電）してリチウムを取り去ると、リチウム層中にニッケルあるいはコバルトが移動して、これらの材料のサイクル性を損なう。さらに、リチウムを過度に取り去ると、加熱条件下で有機電解質と接触している酸化物の発熱的な分解が起き、安全災害を引き起こす。したがって、典型例としては、 $LiNiO_2$ あるいは $LiCoO_2$ を使用するリチウムイオン電池では過充電を防護している。

【0004】 $LiCoO_2$ 及び $LiNiO_2$ はリチウムイオン電池に使用する場合、さらに欠点を有している。特に、 $LiNiO_2$ は $LiCoO_2$ よりも低温で急激な発熱的分解を起こすために安全上の懸念を引き起こす。結果として、充電時の最終生成物である $LiO_2$ は不安定で、酸素( $O_2$ )を放出しながら発熱的分解反応を起すことがある。これは、Dahnら、Solid State Ionic

3

s, Vol. 69, 265 (1994) で参照できる。従って、一般に純粋な  $\text{LiNiO}_2$  を市販のリチウムイオン二次電池用に選択することはない。加えて、コバルトは比較的に希有であり高価な遷移金属なので、正電極が高価になる。 $\text{LiCoO}_2$  及び  $\text{LiNiO}_2$  とは異なり、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  スピネルは過充電に対して安全と考えられており、この理由で好適なカソード材料である。それにもかかわらず、純粋な  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は容量範囲一杯で安全にサイクルできるが、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の比容量は低い。具体的には、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の理論容量は  $148 \text{ mA} \cdot \text{hr/g}$  に過ぎず、典型例としては良好なサイクル性の条件下では約  $115 \sim 120 \text{ mA} \cdot \text{hr/g}$  より大きくては得られない。斜方晶の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及び正方晶の歪んだスピネル  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  スピネルより大きな容量を有する潜在能力がある。しかしながら、 $\text{LiMnO}_2$  及び  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  に対して容量範囲一杯でサイクルを行うと、急速に容量が衰える。

【0005】これらのリチウム金属酸化物に他のカチオンをドープすることにより、リチウム二次電池のカソード材料として使用するリチウム金属酸化物の比容量あるいは安全性の改善を図る種々の試みがなされてきた。例えば、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) は、 $\text{LiNiO}_2$  より若干安全性が優れ、かつ  $\text{Li}$  に対する  $4.3 \text{ V}$  以下の有効容量は  $\text{LiCoO}_2$  より大きいにもかかわらず、この固溶体は  $\text{LiCoO}_2$  及び  $\text{LiNiO}_2$  と同様に過充電に対する防御を必要とする。

【0006】一つの代替案は、残余の価電子を持たないイオンで  $\text{LiNiO}_2$  をドープし、それによってある一定の充電点で材料を絶縁体に転換し、過充電から防御することである。例えば、Ohzukuらは (Journal of Electrochem. Soc., Vol. 142, 4033 (1995))、ニッケル酸リチウムのドーパントとして  $\text{Al}^{3+}$  を使用すると、 $\text{Li}_{1.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4$  が生成し、 $\text{LiNiO}_2$  に比較して、過充電の防護と一杯の充電状態での熱安定性の改良が図られることを述べている。しかしながら、この材料のサイクル寿命特性は未知である。一方、Nakareらへの米国特許第5, 595, 842号には、 $\text{Al}^{3+}$  の代わりに  $\text{Ga}^{3+}$  を使用することが示されている。他の例として、Davidsonらへの米国特許第5, 370, 949号によれば、 $\text{LiMnO}_2$  にクロムイオンを導入すると、空気に安定でサイクル時の優れた可逆性を有する、正方晶の歪んだスピネル構造が生成されることが示されている。

【0007】リチウム金属酸化物に單一ドーパントをドープすることにより、これらの材料を改良することに成功を収めてきたが、リチウム金属酸化物中の金属を置換するのに使用できる單一ドーパントの選択は、多くの要素によって制約される。例えば、上記ドーパントイオン

10

20

30

40

50

4

は適正な原子価を持つことに加えて、適正な電子配置を持つなければならない。例えば、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  及び  $\text{Ga}^{3+}$  はすべて同じ原子価を持っているが、 $\text{Co}^{3+}$  は  $\text{Co}^{4+}$  に酸化でき、一方  $\text{Al}^{3+}$  及び  $\text{Ga}^{3+}$  はできない。したがって、 $\text{LiNiO}_2$  に  $\text{Al}$  及び  $\text{Ga}$  をドープすると、過充電の防御をもたらすが、コバルトのドーピングは同一の効果を持たない。また、ドーパントイオンは構造中で正確な位置に存在しなければならない。Rossenら (Solid State Ionics Vol. 57, 311 (1992)) によれば、 $\text{LiNiO}_2$  中に  $\text{Mn}$  を導入するとカチオンの混合が促進され、したがって、特性に有害な効果を及ぼすことが示されている。さらに、ドーピング反応の容易さ、ドーパントのコスト、及びドーパントの毒性を考慮に入れなければならない。これらの要素のすべてが單一ドーパントの選択を制約する。

【0008】これらの要素に加えて、ドープしたリチウム金属酸化物は可使用の可逆容量が高く、サイクル時の可逆容量を維持するサイクル性がよいことが望ましい。上述のように、 $\text{LiNiO}_2$  及び  $\text{LiCoO}_2$  は、熱安定性が低いために、可使用の可逆容量は  $140 \sim 150 \text{ mA} \cdot \text{hr/g}$  である。さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  はサイクル性がよい条件では  $115 \sim 120 \text{ mA} \cdot \text{hr/g}$  でしか動作できない。したがって、当業界において、容量が改良され、熱安定性を維持しながらサイクル性がよいドープしたリチウム金属酸化物を作製する必要性が存在する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はドーパントの使用により、リチウム電池及びリチウムイオン電池の正電極に特に好適な改良層間化合物が生成することが見出されている、多種ドーパントをドープしたリチウム金属酸化物とその作製方法を提供する。従来技術のドープしたリチウム金属酸化物と異なり、本発明の層間化合物はサイクル時の不可逆容量が低く、可逆容量が高い。また、本発明の層間化合物はサイクル性が優れていて、従って高可逆容量が維持される。本発明の層間化合物は通常の作動電圧で条件出しができ、高電圧の条件出しのサイクルが不要である。さらに、リチウム電池及びリチウムイオン電池用途に望ましいことであるが、本発明の層間化合物は、特に充電状態において熱安定性がよい。本発明は、かかる見地より完成されたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の層間化合物は、式  $\text{Li}_{1+x}\text{Co}_y\text{M}_a\text{M}'_b\text{O}_2$  であり、ここで  $M$  は  $T_{i,j}$ 、 $Z_r$ 、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、 $M'$  は  $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。好ましくは、 $M$  はチタン、 $M'$  はマグネシウムである。化合物中、元素は次のように存在する。すなわち、 $x = y + a + b$  であり、 $x$  は  $0$  より大きく約  $0.5$  以下

5

であり、 $y$ は0より大きく約0.5以下であり、 $a$ は0より大きく約0.15以下であり、 $b$ は0より大きく約0.15以下である。好ましくは、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < a \leq 0.15$ 、 $0 < b \leq 0.15$ であり、 $a$ はほぼ $b$ に等しく、より好ましくは $a$ は $b$ に等しい。加えて、好ましくは $b$ は $a$ よりも小さくない。また、本発明には、層間化合物からなるリチウム電池及びリチウムイオン電池の正極が含まれている。

**【0011】**さらに、本発明には、式 $L_i N_{i-x} C_o y M_a M'_b O_2$ の層間化合物を作製する方法が含まれる。本発明によれば、上述の式 $L_i N_{i-x} C_o y M_a M'_b O_2$ の所望のモル比となるように、リチウム、ニッケル、コバルト、M、及びM'を含有する、化学量論的量のソース化合物を一緒に混合する。ここでMはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。次に、酸素の存在下、500°Cと1000°Cの間の温度で層間化合物を单一相で生成するのに充分な時間、混合物を焼成する。好ましくは、混合物は500°Cと600°Cの間の温度で焼成し、次に700°Cと900°Cの間の温度で焼成する。次に、生成した層間化合物は制御した方法によって冷却する。以下の詳細な説明及び図面で本発明の好ましい実施形態及びそれに代わる実施形態を説明するが、それらを考慮すれば、上述の特徴及び利点に加えて、他の本発明の特徴及び利点は当業者にはさらに明白になるであろう。

**【0012】**

**【発明の実施の形態】**本発明の好ましい実施の形態を示す添付の図面を参照しながら、以降、本発明をより充分に説明する。しかしながら、本発明は多くの異なる形式で実施でき、ここで説明した実施形態に限定されると解釈されるべきでない。むしろ、この開示が充分で、完結したものであり、当業者に本発明の範囲を完全に伝達するために、これらの実施形態を提供する。本発明の層間化合物は、式 $L_i N_{i-x} C_o y M_a M'_b O_2$ であり、ここでMはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。化合物中、元素は次のように存在する。すなわち、 $x = y + a + b$ であり、 $x$ は0より大きく約0.5以下であり、 $y$ は0より大きく約0.5以下であり、 $a$ は0より大きく約0.15以下であり、 $b$ は0より大きく約0.15以下である。好ましくは、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ である。本発明によれば、典型的には、これらの層間化合物は単一相であり、六方晶の層状構造を有する。加えて、当業者は理解するように、Co、M、及びM'は $L_i N_i O_2$ におけるニッケルに対するドーパントとして使用するが、上記層間化合物におけるリチウムイオンの代替としては使用しない。従って、本発明の層間化合物

6

において可逆容量は最大になる。

**【0013】**上述のように、MはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。好ましくは、Mはチタン、M'はマグネシウムである。M及びM'を同時に使用すると、上記層間化合物には本質的な過充電の防御性が賦与され、大容量での良好なサイクル性能を維持しながら材料の安全性が改善される。例えば、Mgの2s電子のエネルギーはTiの3d電子よりも高く、またNi及びCoの3d電子よりも高い(Yehら、Atomic Data and Nuclear Data Tables Vol. 32, 1-155 (1985))ので、M=Ti及びM'=Mgを使用すると、 $L_i N_{i-x} C_o y T_i a M_g b O_2$ 中でTi及びMgは $Ti^{4+}$ 及び $Mg^{2+}$ の形を取ると考えられている。 $a=b$ の場合、ニッケル及びコバルトの酸化状態は3に等しいことが示しうるので、上記材料は $L_i^{+} N_{i^{3+}-x} C_o^{3+y} T_i^{4+a} M_g^{2+a} O_2$ と記載することができる。 $Ti^{4+}$ 及び $Mg^{2+}$ のいずれにも残存の価電子はないので、式单位当たり(1-2a)のLiしか取り去ることができず、従って、過充電の防御が本質的に達成される。換言すれば、すべての $Ni^{3+}$ 及び $Co^{3+}$ が $Ni^{4+}$ 及び $Co^{4+}$ に酸化されると充電は止まり、完全に充電した材料は $L_i^{+} N_{i^{4+}} C_o^{4+y} T_i^{4+a} M_g^{2+a} O_2$ である。また、この材料は完全に充電した状態において、 $L_i N_i O_2$ 及び $L_i Co O_2$ よりも分解に対して安定であると考えられている。この安定性によって、リチウムイオン電気化学的セルにおいて過充電条件下でこの材料の安全性は改善される。 $L_i N_{i-x} C_o y T_i a M_g b O_2$ において、 $b < a$ であると、ニッケル及びコバルトの平均酸化状態は3以下であるので、 $b \geq a$ であることが好ましい。なぜなら、 $Ni^{2+}$ イオンはリチウム層に移動して、電気化学的充放電の間にリチウムイオンが拡散してしまう問題を引き起こす傾向があるからである。さらに、ニッケル及びコバルトの酸化状態が4に近づくと、単一層の層間化合物の組成を組み立てることが困難になるので、 $b$ は $a$ よりはるかに大きくなることが好ましい。従って、 $b : a$ の比は、好ましくは約1と1/(a+b)の間である。加えて、上述のように、 $a$ と $b$ は次の関係に合致することが好ましい。 $0 < a \leq 0.15$ 、 $0 < b \leq 0.15$ 、 $a$ はほぼ $b$ に等しく、かつ、 $b \geq a$ である。

**【0014】**本発明の好ましい実施形態において、層間化合物は、式 $L_i N_{i-x} C_o y T_i a M_g b O_2$ を有し、ここで $x = y + a + b$ 、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ 、 $0 < a \leq 0.15$ 、 $0 < b \leq 0.15$ 、であり、 $a$ はほぼ $b$ に等しい。さらに、好ましくは、 $b$ は $a$ よりも小さくない。例示の化合物には、 $L_i N_{0.7} C_{0.1} T_{0.1} M_{0.1} O_2$ 、 $L_i N_{0.75} C_{0.15} T_{0.05} M_{0.05} O_2$ 、及び $L_i N_{0.7} C_{0.2} T_i$

$0.05 \text{Mg} \cdot 0.05 \text{O}_2$  が含まれる。本発明の層間化合物に対して、ここで説明した範囲でカチオンを組み合わせることにより、層間化合物の不可逆容量とサイクル性に大きな改善が見られる。事実、これらの改善はカチオンのこの特別な組み合わせには予想できないほど、大きい。特に、これらの層間化合物は不可逆容量の大きな減少とサイクル性の大きな増大を示す。例えば、前の段落で説明した好ましい実施形態により作製した層間化合物は、コバルトを含まない化合物の  $8.0 \sim 9.0 \text{ mA} \cdot \text{hr/g}$  に比較して、約  $3.5 \text{ mA} \cdot \text{hr/g}$  の不可逆容量を示す。この不可逆容量は予想されるよりはるかに低く、この材料を正極に使用したセルが当業界で知られているよりはるかに高い可逆容量で作動することが可能になっている。さらに、これらの層間化合物は優れたサイクル性を有し、この層間化合物が高い可逆容量を維持することを可能にしている。本発明の層間化合物のもう一つの予想できなかった利点は、通常の動作電圧（例えば、4.3 V 対 Li）で条件出しができ、高電圧の条件出しの工程が不要であることである。

【0015】また、本発明には、層間化合物からなるリチウム電池及びリチウムイオン電池用の正電極（カソード）が含まれる。典型例としては、本発明の層間化合物はカーボン材料及び接着剤と結合して、カソードを形成する。負極はリチウム金属あるいは合金、またはリチウム金属に対して約 0.0 V と 0.7 V の間の電気化学的ポテンシャルを持ち可逆的にリチウム化あるいは脱リチウム化しうる材料ならば何でもよく、電子絶縁性のセパレーターを使用してセル中の正極材料と分離される。負電極材料の例としては、H（水素）、B（ボロン）、Si（シリコン）及びSn（スズ）を含有するカーボン材料、スズ酸化物、スズシリコン酸化物、及び複合スズ合金が含まれる。さらに、電気化学セルには電解質が含まれる。上記電解質は非水の液体、ゲルまたは固体であり、好ましくはリチウム塩、例えば LiPF<sub>6</sub> を含む。本発明のドープした層間化合物を正極として使用した電気化学セルは、セルラー電話、カムコーダー、及びラップトップコンピューターのような携帯用電子機器用及び電気自動車のような大電力用の使用に組み合わせることができる。

【0016】さらに、本発明は、式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_{1-b}\text{O}_2$  の層間化合物を作製する方法を包含する。本発明によれば、上述の式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_{1-b}\text{O}_2$  の所望のモル比となるように、リチウム、ニッケル、コバルト、M、及びM'を含有する、化学量論的量なソース化合物を一緒に混合する。ここでMはTi、Zr、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれ、M'はMg、Ca、Sr、Ba、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選ばれる。上述のように、Mはチタン、M'はマグネシウムであることが好ましい。ソース化合物（原料）は純粋な元素の場合もあるが、典

型例としては酸化物あるいは塩のような上記元素を含む化合物である。例えば、典型例としては、ソース化合物は水和あるいは無水酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、あるいは弗化物であるが、生成する層間化合物に元素の欠陥をもたらさない適当なソース化合物であれば何でもよい。層間化合物の元素は各々別のソース化合物から供給されることもあるし、同一ソース化合物から二つあるいはそれ以上の元素が供給されることもある。例えば、 $\text{TiMgO}_3$ 、及び  $\text{Ni}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  のような混合カチオンソース化合物を使用できる。加えて、ソース化合物は好ましい順序であればいかなる順序でも混合することができる。

【0017】好ましくは、層間化合物は固相反応により作製されるが、ゾルゲル反応のような湿式の化学反応を単独あるいは固相反応と組み合わせて利用して、原料を反応させることが有利でありうる。例えば、ニッケル、コバルト、M、及びM'からなるソース化合物を、まず水のような溶媒の溶液として作製し、ニッケル、コバルト、M、及びM'を溶液から沈殿させて稠密に混合した水酸化物を生成することができる。次に、この混合した水酸化物をリチウムのソース化合物と混合する。また、ソース化合物を他のソース化合物溶液に懸濁し、生成したスラリーをスプレー乾燥して、稠密な混合物を得ることにより、反応混合物を作製することができる。典型例では、反応方法の選択は使用する原料と所望の最終製品によって変わる。

【0018】作製した混合物は、反応すると、リチウム金属酸化物の生成が可能になる。好ましくは、酸素の存在下で 500°C と 1000°C の間の温度で、单一層の層間化合物の生成に充分な時間混合物を焼成する。好ましくは、混合物は少なくとも約 20 kPa の酸素分圧を有する雰囲気で焼成する。さらに好ましくは、材料が立方晶の岩塩構造に分解しないようにするため、酸素分圧は約 100 kPa である。普通、混合物は 1 つあるいはそれ以上の焼成工程で、合計で約 4 時間から約 48 時間焼成する。好ましくは、混合物は最初、500°C と 600°C の間で、さらに好ましくは約 550°C で約 4 時間から約 24 時間（例えば、10 時間）焼成する。次いで、混合物は 700°C と 900°C の間で、さらに好ましくは約 800°C で約 4 時間から約 24 時間（例えば、10 時間）焼成する。

【0019】次に、生成した層間化合物は制御した方法で冷却する。好ましくは、焼成混合物は 5°C/min あるいはそれ以下の速度で冷却する。例えば、層間化合物が約 500°C になるまで 1°C/min の速度で冷却する。次に、層間化合物は室温まで自然冷却する。式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Ti}_z\text{Mg}_b\text{O}_2$  を有する上述の好ましい実施形態として、单一相を次の工程で得ることができる。最初に、化学量論的量のリチウムのソース化合物、ニッケルのソース化合物、コバルトのソース化合物、チ

タンのソース化合物及びマグネシウムのソース化合物を所望の順序ならばどの順序でもよいが、式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Ti}_z\text{Mg}_b\text{O}_2$  に従った所望のモル比になるように混合する。上述のように、リチウム、ニッケル、コバルト、チタン及びマグネシウムのソース化合物が個別のソース化合物によって供給されることもあり、単一のソース化合物によってこれらの元素の二つあるいはそれ以上が供給されることもある。例えば、 $\text{TiMgO}_3$  及び  $\text{Ni}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  は市販されている化合物であり、本発明の層間化合物に使用される2種のカチオンを供給できる。この混合物を  $500^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  の間、好ましくは  $550^\circ\text{C}$  で焼成し、次に  $700^\circ\text{C}$  と  $900^\circ\text{C}$  の間、好ましくは  $800^\circ\text{C}$  で焼成する。この混合物を酸素分圧が少なくとも  $20\text{ kPa}$ 、好ましくは約  $100\text{ kPa}$  の雰囲気中で焼成する。次に、上記焼成混合物を好ましくは  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  あるいはそれ以下の速度で制御した方法で冷却する。例えば、層間化合物を約  $500^\circ\text{C}$  まで  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  の速度で、次に室温まで自然冷却する。焼成温度及び均熱時間は、構造中のリチウムと  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{Ti}_z\text{Mg}_b$  の比が好ましくは  $1:1$  に近く、層内でリチウムと他の金属との間でのカチオンの顕著な混合が起こらないように、使用元素の量及び酸素分圧に依って選択する。

【0020】 上述のように、固相法により本発明の層間化合物を製造するのに加え、これらの化合物は、また湿式の化学的方法によつても作ることができる。例えば、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ti}$  及び  $\text{Mg}$  をこれらの元素を含有する溶液から同時に沈殿を作り、よく混合した化合物を生成する。次にリチウムのソース化合物と混合し、式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Ti}_z\text{Mg}_b\text{O}_2$  に従った所望のモル比を有する混合物を上述のように焼成する。このような湿式の化学反応を使用して元素を混合する場合は、普通、混合物は短時間の焼成で、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ti}$  及び  $\text{Mg}$  の均一拡散を生ずることができる。以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

### 【0021】

#### 【実施例】

##### 実施例 1

$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  を得るため、化学量論的量の  $\text{LiOH}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、及び  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を混合し、酸素分圧が  $100\text{ kPa}$  に近い雰囲気中、 $550^\circ\text{C}$  の温度で 10 時間、次に  $800^\circ\text{C}$  の温度で 10 時間焼成した。冷却は  $500^\circ\text{C}$  まで  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  で制御し、そこから室温までは自然冷却した。この層間化合物の粉末 X 線回折パターンは、 $\alpha-\text{NaFeO}_2$  に類似した六方晶（あるいは菱面体）の層状構造を有する单一相構造の材料を示した。また、 $20\text{ kPa}$  近くの酸素分圧の雰囲気中でこの混合物を焼成しても同一の単一相の材料が生成した。

### 【0022】 実施例 2

アノードとしてリチウム金属、活物質として  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ （実施例 1 に従つて作製）のカソードの電気化学セルを作製し、試験を行つた。電解質はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの  $50/50$  容量%の混合溶媒の  $1\text{ M LiPF}_6$  溶液である。セルガード 3501 セパレーターと NRC 2325 コインセルの缶を使用した。カソードは 85% の活物質（重量比）、10% の super ST™ カーボンブラック、接着剤ポリマーとして 5% のポリフッ化ビニリデン（PVDF）からなり、アルミ箔に塗布した。このようなセルの試験結果を図 1 に示した。セルは  $2.5\text{ V}$  と  $4.3\text{ V}$  の間を  $0.3\text{ mA}$  の定電流で充電、放電を行なつた。セルの活物質量は  $9.9\text{ mg}$  であり、従つて活物質量当たりの電流密度は、 $30\text{ mA/g}$  であった。図 1 に示すように、このセルの不可逆容量は  $3.5\text{ mA}\cdot\text{hr/g}$  であり、上限カットオフ電圧  $4.3\text{ V}$  で得られた可逆容量は、 $16.0\text{ mA}\cdot\text{hr/g}$  である。従つて、可逆容量は従来技術の化合物よりも改善されている。さらに、この材料は優れたサイクル安定性（サイクル性）を有している。この化合物を初期の  $5\text{ V}$  の条件出ししなくとも、これらの性質は実証されている。代わりに、電池を  $4.3\text{ V}$  のカットオフ電圧で直接サイクルした。

### 【0023】 実施例 3

実施例 1 で作製した  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_2$ 、及び層間化合物  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  を電気化学セルのカソード活物質としてそれぞれ使用した。セルは実施例 2 に説明した方法で作製し、各セルには  $10\text{ mg}$  から  $20\text{ mg}$  の活物質を使用した。セルは最初  $5.0\text{ V}$  まで条件出しの充電をし、 $3.0\text{ V}$  まで放電して、それから平衡条件を確認するため、 $4.5\text{ V}$ 、 $0.2\text{ mA}$  で 40 時間浮かせて充電した。次に、充電したセルをアルゴンを充满したグローブボックスに移し、開封した。 $0.1\text{ mg}$  から  $1\text{ mg}$  のカソード材料をセルから取り出し、DSC セルに密封した。各セルは実施例 2 に説明したように、電解質を  $10-15\%$  含有していた。図 2 には、これらの化合物の DSC の結果を図示し、差し込みに関心のある領域を拡大してある。図 2 における正の熱の流れはサンプルからの熱の流出を表している。図 2 に示すように、脱リチウムの状態で、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  は、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  よりも小さい発熱ピークを有し、この発熱ピークは脱リチウムの状態の  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_2$  と同等である。これにより、本発明の材料が充電状態においてよい熱安定性及び安全性の利点を有することが実証された。

### 【0024】

【発明の効果】 本発明はドーパントの使用により、リチ

11

ウム電池及びリチウムイオン電池の正極に特に好適な改良層間化合物が生成することが見出されている、多種ドーパントをドープしたリチウム金属酸化物とその作製方法を提供する。従来技術のドープしたリチウム金属酸化物と違い、本発明の層間化合物はサイクル時の不可逆容量の損失が最小限であり、従って比容量が高い。さらに、本発明の層間化合物はサイクル性が優れています、従ってこの高い比容量が数百回のサイクルの間維持される。本発明の層間化合物は通常の動作電圧で条件出しができ、高電圧の条件出しのサイクルが不要である。さらに、リチウム電池及びリチウムイオン電池用途に望ましいこととして、本発明の層間化合物は、特に充電状態において熱安定性がよい。本発明が関係する当業者には、本発明の多くの変形や他の実施の形態が頭に浮かび、前述の説明や関連する図面に示される教示の恩恵を有する

10

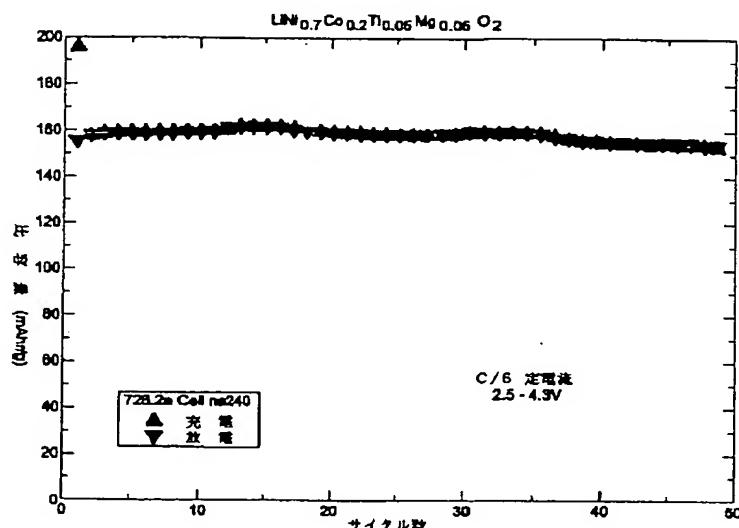
であろう。従って、本発明は開示された特定の実施形態に制限されるものではなく、変形や他の実施形態は付随する請求の範囲のなかに含まれるものであることを理解すべきである。特定の用語を使用しているが、一般的で、記述的な意味のみで使用されているのであり、制限する目的で使用されているのではない。

【図面の簡単な説明】

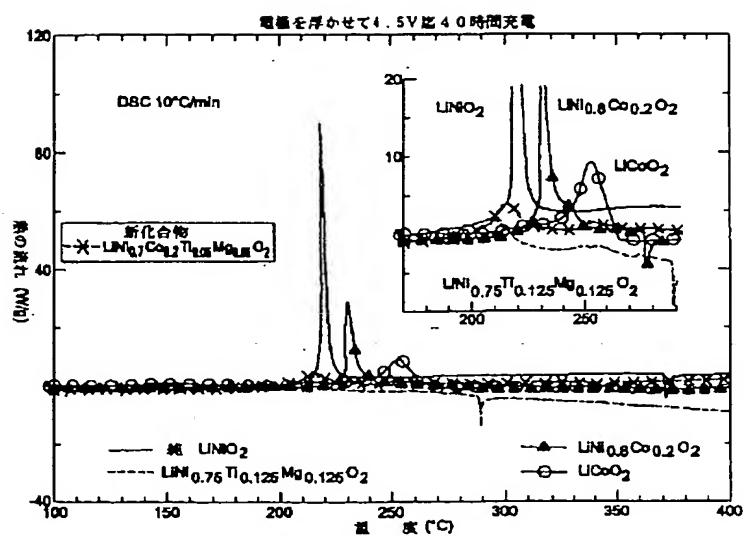
【図1】図1は、本発明により作製した正極を含むリチウムイオン電池における比容量対サイクル数のグラフである。

【図2】図2は、熱の流れ対温度のグラフであり、本発明の層間化合物を  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  及び  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_2$  と比較している。

【図1】



【図2】



[外国語明細書]

1. Title of Invention

LITHIUM METAL OXIDE CONTAINING MULTIPLE DOPANTS  
AND METHOD OF PREPARING SAME

2. Claims

1. An intercalation compound having the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_a\text{M}'_b\text{O}_2$ ; wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof; M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof;  $x=y+a+b$ ; x is from greater than 0 to about 0.5; y is from greater than 0 to about 0.5; a is from greater than 0 to about 0.15; and b is from greater than 0 to about 0.15.

2. The intercalation compound of Claim 1 wherein M is Ti.

3. The intercalation compound of any of the preceding claims wherein M' is Mg.

4. The intercalation compound of any of the preceding claims wherein a is approximately equal to b.

5. The intercalation compound of any of the preceding claims wherein  $0.1 \leq y \leq 0.3$ .

6. The intercalation compound of any of the preceding claims wherein b is no smaller than a.

7. A positive electrode for lithium and lithium ion cells comprising an intercalation compound according to any of the preceding claims.

8. A method of preparing an intercalation compound of the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_a\text{M}'_b\text{O}_2$ , comprising the steps of:

mixing stoichiometric amounts of source compounds containing lithium, nickel, cobalt, M and M', wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof, to give the desired molar ratio for the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_a\text{M}'_b\text{O}_2$ , wherein  $x=y+a+b$ , x is from greater than 0 to about 0.5, y is from greater than 0 to about 0.15, a is from greater than 0 to about 0.15, and b is from greater than 0 to about 0.15;

firing the mixture at a temperature between 500°C and 1000°C in the presence of oxygen for sufficient time to produce the intercalation compound in a single phase; and

cooling the intercalation compound in a controlled manner.

9. The method according to Claim 8 wherein the firing step comprises firing the mixture at a temperature between 500°C and 600°C, and then firing the mixture at a temperature between 700°C and 900°C.

10. The method according to Claim 9 wherein said firing step comprises firing the mixture at a temperature between 500°C and 600°C for between about 4 and about 24 hours, and then firing the mixture at a temperature between 700°C and 900°C for between about 4 and about 24 hours.

11. The method according to Claim 8, 9 or 10 wherein said firing step comprises firing the mixture in an atmosphere with an oxygen partial pressure of at least 20 kpa.

### 3. Detailed Explanation of the Invention

#### CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application is related to U.S. Patent Application Serial No. 08/954,372, filed October 20, 1997, which is hereby incorporated by reference in its entirety; U.S. Provisional Application No. 60/046,570, filed May 15, 1997; and U.S. Provisional Application No. 60/046,571, filed May 15, 1997; and claims the benefit of these applications under 35 U.S.C. § 119(e).

#### FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to metal oxide compounds and to preparation methods thereof. More specifically, this invention relates to doped metal oxide insertion compounds for use in lithium and lithium-ion batteries.

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

Metal oxides such as lithium metal oxides have found utility in various applications. For example, lithium metal oxides have been used as cathode materials in lithium secondary batteries. Lithium and lithium ion batteries can be used for large power applications such as for electric vehicles. In this specific application, lithium or lithium ion cells are put in series to form a module. In the event that one or more of the cells in the module fails, the rest of

the cells become overcharged resulting possibly in explosion of the cells. Therefore, it is important that each cell is individually monitored and protected against overcharging.

5       The most attractive materials for use as cathode materials for lithium ion secondary batteries have been LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. However, although these cathode materials are attractive for use in lithium ion secondary batteries, there are definite  
10      drawbacks associated with these materials. One of the apparent benefits for using LiNiO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub> as cathode materials is that these lithium metal oxides have a theoretical capacity of 275 mA·hr/g. Nevertheless, the full capacity of these materials cannot be achieved in  
15      practice. In fact, for pure LiNiO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub>, only about 140-150 mA·hr/g can be used. The further removal of lithium by further charging (overcharging) the LiNiO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub> material degrades the cycleability of these  
20      materials by moving nickel or cobalt into the lithium layers. Furthermore, the further removal of lithium causes exothermic decomposition of the oxide in contact with the organic electrolyte under heated conditions which poses safety hazards. Therefore, lithium ion cells using LiCoO<sub>2</sub> or LiNiO<sub>2</sub> are typically overcharge  
25      protected.

LiCoO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> have additional disadvantages when used in lithium ion batteries. Specifically, LiNiO<sub>2</sub> raises safety concerns because it has a sharper exothermic reaction at a lower  
30      temperature than LiCoO<sub>2</sub>. As a result, the charged end product, NiO<sub>2</sub>, is unstable and can undergo an exothermic decomposition reaction releasing O<sub>2</sub>. See Dahn et al., Solid State Ionics, Vol. 69, 265 (1994). Accordingly, pure LiNiO<sub>2</sub> is generally not selected for use in  
35      commercial lithium-ion batteries. Additionally, cobalt is a relatively rare and expensive transition metal, which makes the positive electrode expensive..

Unlike  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel is believed to be overcharge safe and is a desirable cathode material for that reason. Nevertheless, although cycling over the full capacity range for pure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  can be done safely, the specific capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is low. Specifically, the theoretical capacity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is only 148 mA·hr/g and typically no more than about 115-120 mA·hr/g can be obtained with good cycleability. The orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  and the 5 tetragonally distorted spinel  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  have the potential for larger capacities than is obtained with the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel. However, cycling over the full capacity range for  $\text{LiMnO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  results in a rapid 10 capacity fade.

Various attempts have been made to either 15 improve the specific capacity or safety of the lithium metal oxides used in secondary lithium batteries by doping these lithium metal oxides with other cations. For example, cobalt cations have been used to dope 20  $\text{LiNiO}_2$ . Nevertheless, although the resulting solid solution  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) may have somewhat improved safety characteristics over  $\text{LiNiO}_2$  and larger useful capacity below 4.3 V versus Li than  $\text{LiCoO}_2$ , this solid 25 solution still has to be overcharge protected just as  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$ .

One alternative has been to dope  $\text{LiNiO}_2$  with ions that have no remaining valence electrons thereby forcing the material into an insulator state at a certain point of charge and protecting the material 30 from overcharge. For example, Ohzuku et al. (Journal of Electrochemical Soc., Vol. 142, 4033 (1995)) describe that the use of  $\text{Al}^{3+}$  as a dopant for lithium nickelates to produce  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_4$  can result in 35 improved overcharge protection and thermal stability in the fully charged state as compared to  $\text{LiNiO}_2$ . However, the cycle life performance of this material is unknown. Alternatively, U.S. Patent No. 5,595,842 to Nakare et

al. demonstrates the use of Ga<sup>3+</sup> instead of Al<sup>3+</sup>. In another example, U.S. Patent No. 5,370,949 to Davidson et al. demonstrates that introducing chromium cations into LiMnO<sub>2</sub> can produce a tetragonally distorted spinel type of structure which is air stable and has good reversibility on cycling in lithium cells.

Although doping lithium metal oxides with single dopants has been successful in improving these materials, the choice of single dopants which can be used to replace the metal in the lithium metal oxide is limited by many factors. For example, the dopant ion has to have the right electron configuration in addition to having the right valency. For example, Co<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, and Ga<sup>3+</sup> all have the same valency but Co<sup>3+</sup> can be oxidized to Co<sup>4+</sup> while Al<sup>3+</sup>, and Ga<sup>3+</sup> cannot.

Therefore doping LiNiO<sub>2</sub> with Al or Ga can produce overcharge protection while doping with cobalt does not have the same effect. The dopant ions also have to reside at the correct sites in the structure. Rossen et al (Solid State Ionics Vol. 57, 311 (1992)) shows that introducing Mn into LiNiO<sub>2</sub> promotes cation mixing and therefore has a detrimental effect on performance. Furthermore, one has to consider the ease at which the doping reaction can be carried out, the cost of the dopants, and the toxicity of the dopants. All of these factors further limit the choice of single dopants.

In addition to these factors, it is also desirable that the doped lithium metal oxide has a high usable reversible capacity and good cycleability to maintain this reversible capacity during cycling. As mentioned above, LiNiO<sub>2</sub> and LiCoO<sub>2</sub> have usable reversible capacities in the range of 140-150 mA·hr/g because of their low thermal stability. Moreover, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> can generally only be operated at 115-120 mA·hr/g with good cycleability. Therefore, there is a need in the art to produce a doped lithium metal oxide

that exhibits an improved reversible capacity and good cycleability while maintaining thermal stability.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides a multiple-doped lithium metal oxide and a method of preparing same wherein the dopants used have been found to produce an improved intercalation compound that is particularly suitable for use in the positive electrodes of lithium and lithium ion batteries.

Unlike the doped lithium metal oxide compounds of the prior art, the intercalation compound of the invention has a low irreversible capacity and thus has a high reversible capacity during cycling. Furthermore, the intercalation compound of the invention has excellent cycleability and therefore its high reversible capacity can be maintained for hundreds of cycles. The intercalation compound of the invention can be conditioned at normal operating voltages and thus does not require a series of high voltage conditioning cycles. Moreover, the intercalation compound of the invention has good thermal stability, especially in the charged state, as desired for lithium and lithium ion cell applications.

The intercalation compound of the invention has the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_a\text{M}'_b\text{O}_2$ , wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. Preferably, M is titanium and M' is magnesium. The elements in the compounds are present such that  $x=y+a+b$ ; x is from greater than 0 to about 0.5, y is from greater than 0 to about 0.5, a is from greater than 0 to about 0.15, and b is from greater than 0 to about 0.15. Preferably,  $0 < x \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq y \leq 0.3$ ,  $0 < a \leq 0.15$ ,  $0 < b \leq 0.15$ , and a is approximately equal to b. In addition, b is preferably no smaller

than a. The present invention also includes a positive electrode for lithium and lithium ion batteries comprising the intercalation compound.

The present invention further includes a method of preparing an intercalation compound of the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}'_x\text{O}_2$ . According to the method of the invention, stoichiometric amounts of source compounds containing lithium, nickel, cobalt, M' and M, wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof, are mixed together to give the desired molar ratio for the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}'_x\text{O}_2$  described above. The mixture is then fired at a temperature between 500°C and 1000°C in the presence of oxygen for sufficient time to produce the intercalation compound in a single phase. Preferably, the mixture is fired at a temperature between 500°C and 600°C; and then fired at a temperature between 700°C and 900°C. The resulting intercalation compound is then cooled in a controlled manner.

In addition to the above features and advantages, other features and advantages of the present invention will become more readily apparent to those skilled in the art upon consideration of the following detailed description and drawings which describe both preferred and alternative embodiments of the present invention.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a graph of specific capacity versus cycle number for a secondary lithium ion cell including a positive electrode prepared according to the invention.

Figure 2 is a graph of heat flow versus temperature and compares an intercalation compound of

the invention to  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_{x/2}\text{O}_2$ , and  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_2$ .

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The present invention will be described more fully hereinafter with reference to preferred embodiments of the invention. This invention can, however, be embodied in many different forms and should not be construed as limited to the embodiments set forth herein; rather, these embodiments are provided so that this disclosure will be thorough and complete, and will fully convey the scope of the invention to those skilled in the art.

The intercalation compounds of the invention have the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{M}_z\text{M}'_b\text{O}_2$ , wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. The elements in the compounds are present such that  $x=y+a+b$ , x is from greater than 0 to about 0.5, y is from greater than 0 to about 0.5, a is from greater than 0 to about 0.15, and b is from greater than 0 to about 0.15. Preferably,  $0.1 \leq y \leq 0.3$ . In accordance with the invention, these intercalation compounds are typically in a single phase and have a hexagonal layered crystal structure. In addition, as will be understood by those skilled in the art, Co, M and M' are used as dopants for nickel in  $\text{LiNiO}_2$  and are not used to take the place of lithium ions in the intercalation compound. Therefore, the reversible capacity is maximized in the intercalation compound of the invention.

As mentioned above, M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M' is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof. Preferably, M is Ti and M' is Mg. The use of M and M' at the same time

imposes intrinsic overcharge protection on the intercalation compounds and improves the safety of the material while maintaining good cycleability at large capacities. For example, as illustrated using M = Ti and M' = Mg, it is believed that Ti and Mg have the form  $Ti^{4+}$  and  $Mg^{2+}$  in  $LiNi_{1-x}Co_yTi_xMg_bO_2$  because the energies of Mg 2s electrons are higher than Ti 3d electrons which in turn are higher than Ni and Co 3d electrons (Yeh et al, Atomic Data and Nuclear Data Tables Vol. 32, 1-155 (1985)). It can be shown that the oxidation state of nickel and cobalt equals 3 when  $a=b$  so that the material can be written as

$Li^+Ni_{1-x}^{3+}Co_y^{3+}Ti_x^{4+}Mg_b^{2+}O_2$ . Since there are no remaining valence electrons in either  $Ti^{4+}$  or  $Mg^{2+}$ , only (1-2a) Li per formula unit can be removed and therefore overcharge protection is achieved intrinsically. In other words, the charge will stop when all the  $Ni^{3+}$  and  $Co^{3+}$  is oxidized to  $Ni^{4+}$  and  $Co^{4+}$  and the fully charged material is  $Li_xNi_{1-x}^{3+}Co_y^{3+}Ti_x^{4+}Mg_b^{2+}O_2$ . Also, the material is believed to be more stable against decomposition in the fully charged state than  $LiNiO_2$  and  $LiCoO_2$ . This stability improves the safety of the material under overcharge conditions in lithium ion electrochemical cells. Because the average oxidation state of nickel and cobalt is less than 3 in  $LiNi_{1-x}Co_yTi_xMg_bO_2$  when  $b < a$ , it is preferred that  $b \ll a$ , especially because  $Ni^{3+}$  ions tend to migrate to the lithium layers causing diffusion problems for lithium during electrochemical charge and discharge. Furthermore, it is preferred that  $b$  is not much greater than  $a$  because the oxidation state of nickel and cobalt will approach 4 which makes it difficult to formulate single phase intercalation compounds. Therefore, the ratio of  $b:a$  is preferably between about 1 and about  $1/(a+b)$ . In addition, as described above,  $a$  and  $b$  preferably meet the following

relationships:  $0 < a \leq 0.15$ ,  $0 < b \leq 0.15$ ,  $a$  is approximately equal to  $b$ , and  $b \geq a$ .

In a preferred embodiment of the invention, the intercalation compound has the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_z\text{O}_2$ , wherein  $x=y+a+b$ ;  $0 < x \leq 0.5$ ;  $0.1 \leq y \leq 0.3$ ;  $0 < a \leq 0.15$ ;  $0 < b \leq 0.15$ ; and  $a$  is approximately equal to  $b$ . Furthermore, preferably  $b$  is no smaller than  $a$ . Exemplary compounds include  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ , and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ .

For the intercalation compounds of the invention, it has been discovered that by combining cations in the ranges described herein, there is significant improvement in the irreversible capacity and cycleability of the intercalation compound. In fact, these improvements have been so significant as to be unexpected for this particular combination of cations. Specifically, these intercalation compounds exhibit a significant decrease in irreversible capacity and significant increase in cycleability. The intercalation compounds prepared according to the preferred embodiment described in the previous paragraph, for example, exhibit an irreversible capacity of about 35 mA·hr/g compared to 80-90 mA·hr/g for compounds that do not include cobalt. This irreversible capacity is much lower than would be expected in the art and allows cells using this material in positive electrodes to operate with a much higher reversible capacity than has been known in the art. Furthermore, these intercalation compounds have excellent cycleability thereby allowing the intercalation compounds to maintain this high reversible capacity. Another unexpected benefit of the intercalation compounds of the invention is that these materials can be conditioned at normal operating voltages (e.g. 4.3 V versus Li) and do not require high voltage conditioning steps.

The present invention also includes a positive electrode (cathode) for lithium and lithium ion batteries comprising the intercalation compound. The intercalation compound of the invention is typically combined with a carbonaceous material and a binder polymer to form a cathode. The negative electrode can be lithium metal or alloys, or any material capable of reversibly lithiating and delithiating at an electrochemical potential relative to lithium metal between about 0.0 V and 0.7 V, and is separated from the positive electrode material in the cell using an electronic insulating separator. Examples of negative electrode materials include carbonaceous materials containing H, B, Si and Sn; tin oxides; tin-silicon oxides; and composite tin alloys. The electrochemical cells further include an electrolyte. The electrolyte can be non-aqueous liquid, gel or solid and preferably comprises a lithium salt, e.g., LiPF<sub>6</sub>. Electrochemical cells using the intercalation compounds of the invention as positive electrode material can be combined for use in portable electronics such as cellular phones, camcorders, and laptop computers, and in large power applications such as for electric vehicles.

The present invention further includes a method of preparing an intercalation compound of the formula LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>y</sub>M'<sub>z</sub>O<sub>2</sub>. According to the method of the invention, stoichiometric amounts of source compounds containing lithium, nickel, cobalt, M' and M, wherein M is selected from the group consisting of Ti, Zr, and combinations thereof, and M is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, and combinations thereof, are mixed together to give the desired molar ratio for the formula LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>y</sub>M'<sub>z</sub>O<sub>2</sub> described above. As stated above, it is preferred that M is titanium and M' is magnesium. The source compounds (raw materials) can be the pure elements but are typically compounds

containing the elements such as oxides or salts thereof. For example, the source compounds are typically hydrated or anhydrous oxides, hydroxides, carbonates, nitrates, sulfates, chlorides or fluorides, but can be any other suitable source compound that will not cause elemental defects in the resulting intercalation compound. The elements for the intercalation compound can each be supplied from separate source compounds or at least two of the elements can be supplied from the same source compounds. For example, mixed source cation compounds such as  $TiMgO$ , and  $Ni_{0.5}Ti_{0.5}O$  can be used. In addition, the source compounds can be mixed in any desirable order.

Although the intercalation compounds are preferably prepared by a solid state reactions, it can be advantageous to react the raw materials using wet chemistry such as sol-gel type reactions, alone or in combination with solid state reactions. For example, the source compounds comprising the nickel, cobalt, M and M' can be prepared as a solution in a solvent such as water and the nickel, cobalt, M and M' precipitated out of solution as an intimately mixed compound such as a hydroxide. The mixed compound can then be blended with a lithium source compound. The reaction mixture can also be prepared by suspending source compounds in a solution of other source compounds and spray drying the resulting slurry to obtain an intimate mixture. Typically, the selection of reaction methods will vary depending on the raw materials used and the desired end product.

The mixture once prepared can be reacted to form the lithium metal oxide. Preferably, the mixture is reacted by firing the mixture at a temperature between 500°C and 1000°C in the presence of oxygen for sufficient time to produce the intercalation compound in a single phase. Preferably, the mixture is fired in

an atmosphere having an oxygen partial pressure of at least about 20 kPa. More preferably, the oxygen partial pressure is about 100 kPa to discourage the material from decomposing into a cubic rock-salt structure. The mixture is generally fired for a total of between about 4 and about 48 hours in one or more firing steps. Preferably, the mixture is first fired at a temperature between 500°C and 600°C, more preferably about 550°C, for between about 4 and about 24 hours (e.g. 10 hours). The mixture is then fired at a temperature between 700°C and 900°C, more preferably about 800°C, for between about 4 and about 24 hours (e.g. 10 hours).

The resulting intercalation compound is then cooled in a controlled manner. Preferably, the fired mixture is cooled at a rate of 5°C/min or less. For example, the intercalation compound can be cooled at a rate of 1°C/min until the intercalation compound is at a temperature of about 500°C. The intercalation compound can then be allowed to cool naturally to room temperature.

In the preferred embodiment described above having the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}_4\text{Mg}_y\text{O}_2$ , a single phase can be obtained by the following steps. First, stoichiometric amounts of a lithium source compound, a nickel source compound, a cobalt source compound, a titanium source compound and a magnesium source compound are mixed in any desired order to give the desired molar ratio according to the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}_4\text{Mg}_y\text{O}_2$ . As described above, the lithium, nickel, cobalt, titanium and magnesium can be supplied by separate source compounds or two or more of these elements can be supplied by a single source compound. For example,  $\text{TiMgO}_3$  and  $\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.25}\text{O}$  are commercially available compounds which can supply two cations for use in the intercalation compounds of the invention. The mixture is fired at a temperature between 500°C and

600°C, preferably 550°C, and then fired at a temperature between 700°C and 900°C, preferably 800°C. The mixture is fired in an atmosphere with a partial pressure of oxygen of at least 20 kPa, preferably about 100 kPa. The fired mixture is then cooled in a controlled manner, preferably at a rate of 5°C/min or less. For example, the fired mixture can be cooled at a rate of 1°C/min to 500°C, and then cooled naturally to room temperature. The firing temperature and the soak times are chosen depending on the amounts of the elements used and the oxygen partial pressure so that the lithium to  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_z$  ratio in the structure preferably approximates 1:1 and no significant cation mixing between lithium and the other metals occurs in the layers.

As mentioned above, in addition to producing the intercalation compounds of the invention by solid state methods, these compounds can also be made by wet chemistry methods. For example, Ni, Co, Ti and Mg can be precipitated simultaneously from a solution containing these elements resulting in an intimately mixed compound. The mixed compound having the desired molar ratio according to the formula  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ti}_y\text{Mg}_z\text{O}_2$ , can then be blended with a lithium source compound and fired as described above to produce the intercalation compound of the invention. When the elements are mixed using wet chemistry methods, the mixture can generally be fired for a shorter period of time to produce uniform diffusion of the Ni, Co, Ti and Mg.

The present invention will now be described according to the following non-limiting examples.

#### Example 1

Stoichiometric amounts of  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , to give  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  are mixed and fired at a temperature of 550°C for 10 hours and then at 800°C for 10 hours in an atmosphere with the

oxygen partial pressure close to 100 kPa. The cooling was controlled at 1°C/min down to 500°C followed by natural cooling to room temperature. A powder x-ray diffraction pattern of the intercalation compound shows a single phase material with a hexagonal (or rhombohedral) layered structure similar to that of  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>. The same single phase material was also produced firing the mixture in an atmosphere with the oxygen partial pressure close to 20kPa.

#### Example 2

Electrochemical cells with lithium metal as the anode and cathodes with LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> (prepared according to Example 1) as the active material were made and tested. The electrolyte was 1M LiPF<sub>6</sub> in a 50/50 volume percent mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate solvents. Celgard 3501 separators and NRC 2325 coin cell hardware were used. The cathode consisted of 85% active material (by weight), 10% super S™ carbon black and 5% polyvinylidene fluoride (PVDF) as a binder polymer, coated on aluminum foil. The test results of one such cell is shown in Fig. 1. The cell was charged and discharged with a constant current of 0.3 mA between 2.5V and 4.3V. The active mass of cell was 9.9 mg, and therefore the current density per active weight was 30 mA/g.

As demonstrated in Figure 1, the irreversible capacity for the cell is 35 mA·hr/g and thus the reversible capacity obtained at an upper cut-off voltage of 4.3V is 160 mA·hr/g. Therefore, the reversible capacity is improved prior art compounds. Furthermore, the material has excellent cycle stability (or cycloability). These properties have been demonstrated without having to subject the compound to an initial 5V conditioning charge. Instead, the battery was cycled directly at a 4.3V cut-off voltage.

Example 3

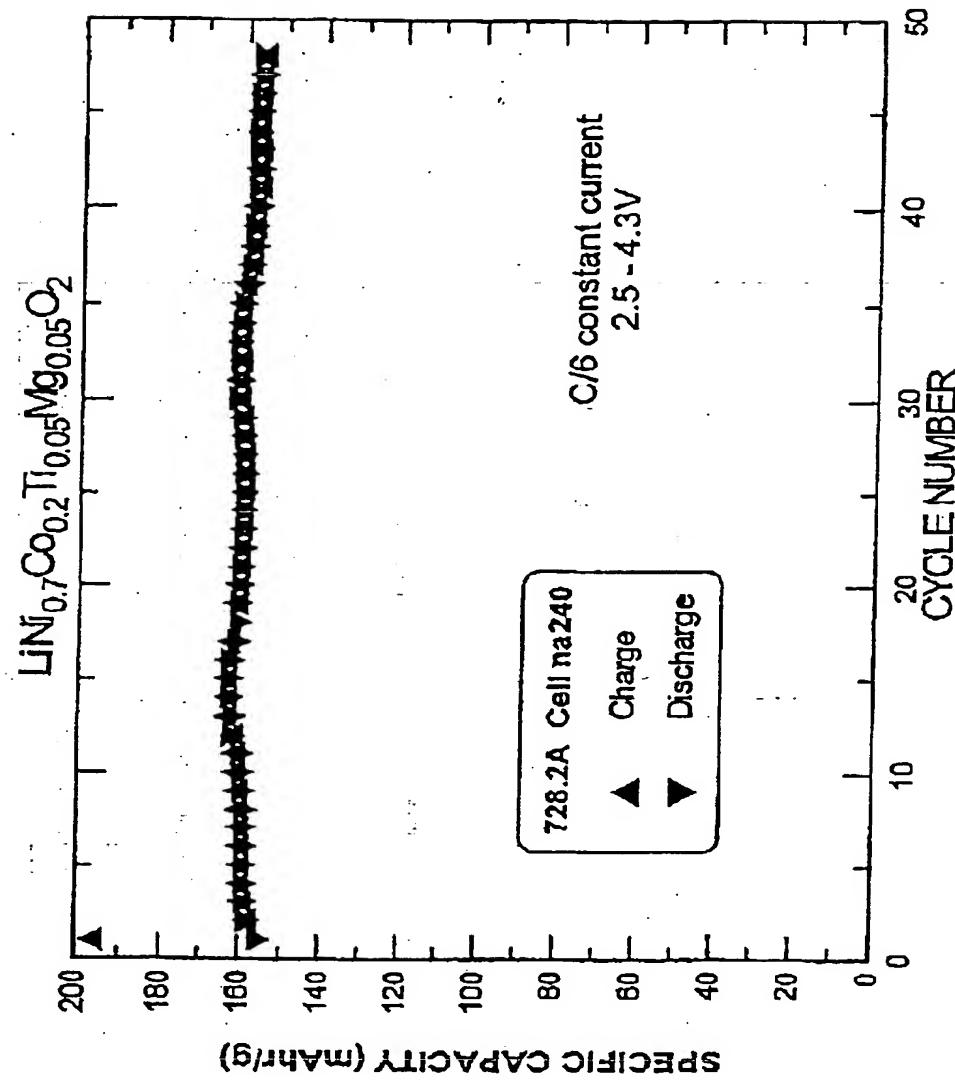
$\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_2$ , and the intercalation compound  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  prepared in Example 1, were each used as the active cathode material for electrochemical cells prepared in the manner described in Example 2 using between 10 mg and 20 mg active material for each cell. The cells were first conditioning charged to 5.0 V and discharged to 3.0 V, and then float charged to 4.5 V with 0.2 mA current for 40 hours to ensure equilibrium conditions. The charged cells were then transferred to a glove box filled with argon and opened. Between 0.1 mg and 1.0 mg of the cathode material from the cells was removed and hermetically sealed into DSC cells. Each of cells contained 10-15% of the electrolyte described in Example 2. Figure 2 illustrates the DSC results for these compounds with the area of interest magnified in the inset. The positive heat flow in Figure 2 represent heat flowing out of the sample. As shown in Fig. 2,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  has a much smaller exotherm than  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  in the delithiated state, and its exotherm is comparable to that of  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Ti}_{0.125}\text{Mg}_{0.125}\text{O}_2$  in the delithiated state. This demonstrates the good thermal stability and safety advantage in the charged state of the material of the invention.

The present invention provides a multiple-doped lithium metal oxide and a method of preparing same wherein the dopants used have been found to produce an improved intercalation compound that is particularly suitable for use in the positive electrodes of lithium and lithium ion batteries. Unlike the doped lithium metal oxide compounds of the prior art, the intercalation compound of the invention has a minimal irreversible capacity loss and thus has a high specific capacity during cycling. Furthermore,

the intercalation compound of the invention has excellent cycleability and therefore this high specific capacity can be maintained for hundreds of cycles. The intercalation compound of the invention can be conditioned at normal operating voltages and thus does not require a series of high voltage conditioning cycles. Moreover, the intercalation compound of the invention has good thermal stability, especially in the charged state, as desired for lithium and lithium ion cell applications.

Many modifications and other embodiments of the invention will come to the mind of one skilled in the art to which this invention pertains having the benefit of the teachings presented in the foregoing descriptions and the associated drawings. Therefore, it is to be understood that the invention is not to be limited to the specific embodiments disclosed and that modifications and other embodiments are intended to be included within the scope of the appended claims. Although specific terms are employed herein, they are used in a generic and descriptive sense only and not for purposes of limitation.

Fig. 1



整理番号 P98466

2

Fig. 2

